

AL

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-302903

(43) 公開日 平成5年(1993)11月16日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 27/12

C 7363-2J

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-136036

(22) 出願日 平成4年(1992)4月27日

(71) 出願人 000112439

フィガロ技研株式会社

大阪府箕面市船場西1丁目5番3号

(72) 発明者 松浦 吉展

箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技
研株式会社内

(72) 発明者 上野 博信

箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技
研株式会社内

(72) 発明者 野村 徹

箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技
研株式会社内

(74) 代理人 弁理士 塩入 明 (外1名)

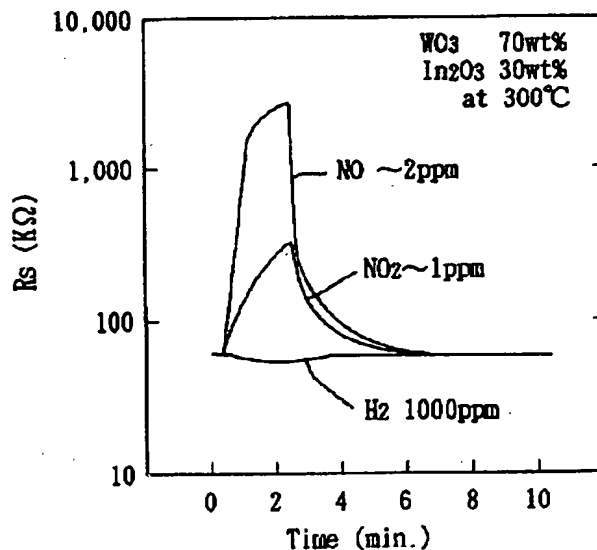
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化性ガスのセンサ

(57) 【要約】

【目的】 NO_x 、オゾン等に高感度で、水素による検出精度の低下が小さく、かつ低抵抗な、酸化性ガスのセンサを提供する。

【構成】 WO_3 90～50重量%と In_2O_3 10～50重量%の混合物を主成分とする、酸化性ガスのセンサ。 In_2O_3 の添加は、センサの抵抗値を減少させ、かつ水素感度を低下させる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 WO₃ 95～50重量%とIn₂O₃ 5～50重量%の混合物を主成分とする、酸化性ガスのセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の利用分野】 この発明は、NO_xやオゾン等の酸化性ガスのセンサに関する。

【0002】

【従来技術】 発明者らはWO₃の厚膜や薄膜を用いた酸化性ガスのセンサを提案した（特開平4-65, 662号）。このセンサはNO_xやオゾンを検出し、例えばディーゼル排ガス中のNO_xを検出して、自動車の車室への外気導入制御に用いる。またオゾンを検出してオゾン脱臭器の制御に用いる。あるいはまたバーナーからのNO_xを検出して、燃焼制御に用いる。

【0003】 次に発明者は、WO₃センサの経時安定性を改善するため、あるいはNO_x感度や応答速度を改善するため、ReやS, Pb, Ru等の添加物を加えることを提案した（特願平2-269764号、平成2年10月8日出願）。

【0004】 しかしながらこれらの酸化性ガスのセンサは極めて高抵抗であり、空気中でも抵抗値は1MΩ弱に達する。これらのセンサはNO_xやオゾンに触れると抵抗値が増加するので、検出雰囲気中での抵抗値は数10MΩ程度にも達する。このため抵抗値の測定自体が困難である。次にWO₃を用いた酸化性ガスのセンサは、エタノールやイソブタン、CO等には殆ど感度を示さない。しかしながら水素に対しては、僅かながら感度を示す。このため妨害ガスとしては水素があり、排ガス中でNO_xと共存する水素、あるいはオゾン発生機でオゾンとともに発生する水素による、検出精度の低下が問題となる。

【0005】 これ以外の先行技術を示すと、特開昭56-69, 546号公報は、In₂O₃60重量%～95重量%に、WO₃を40～5重量%添加することを提案している。ここでのWO₃添加の目的は低抵抗なIn₂O₃の抵抗値を増加させることであり、これ以外の目的としてイソブタン等の可燃性ガスへの感度の向上、あるいは可燃性ガスへの濃度依存性の向上を示している。またここでの測定温度は450℃である。

【0006】

【発明の課題】 この発明の課題は、(1) 低抵抗で、(2) 水素による妨害の少ない、酸化性ガスのセンサを提供することにある。

【0007】

【発明の構成】 この発明の酸化性ガスのセンサは、WO₃ 95～50重量%とIn₂O₃ 5～50重量%の混合物を主成分とすることを特徴とする。ここにIn₂O₃の役割は、(1) WO₃の抵抗値を減少させ、扱い易く

2

すること、(2) 水素感度を低下させ、ディーゼル排ガス中やオゾン発生機からのガス中で、NO_xやオゾンと共存する水素の影響を小さくすること、にある。

【0008】 In₂O₃の添加によるNO_xやオゾン感度の低下は、In₂O₃含有量が30重量%（WO₃ 70重量%）では極く小さく、In₂O₃無添加のガスセンサとほとんど同等である。In₂O₃の含有量を40重量%（WO₃ 60重量%）とすると、NO_xやオゾン感度は僅かに減少し、In₂O₃の含有量を50重量%とすると、NO_xやオゾン感度は大きく低下する。またIn₂O₃の含有量を60重量%（WO₃ 40重量%）とすると、感度は著しく減少する。これらのことから、センサの主成分の組成を、WO₃ 95～50重量%、In₂O₃ 5～50重量%とし、好ましくはWO₃ 90～55重量%、In₂O₃ 10～45重量%、さらに好ましくはWO₃ 80～55重量%、In₂O₃ 20～45重量%、最も好ましくはWO₃ 80～65重量%、In₂O₃ 20～35重量%、とする。

【0009】 WO₃は可燃性ガスへの感度が小さく、可燃性ガスでは水素感度しか問題とならない。例えばエタノールやイソブタンへの感度は元々小さい。水素感度は例えば、ディーゼル排ガス中のNO_xを検出して、自動車の外気導入制御を行う際に、排ガス中に共存する水素の影響として、問題となる。同様にオゾン濃度を測定し、オゾン発生機を制御する際に問題となる。In₂O₃の添加は水素感度を低下させ、かつエタノール等のガスへの感度を増加させることは無い。

【0010】 WO₃は厚膜、薄膜のいずれでも用いることができるが、極めて高抵抗であり、低抵抗でかつ被毒物の蓄積の影響が少ない厚膜が好ましい。例えば自動車の外気導入制御に用いる場合、センサに蓄積するカーボン等の被毒物の影響が相対的に小さい、厚膜が好ましい。WO₃の厚膜を用いる場合でも、空気中の抵抗値（例えば300℃）は1MΩ弱にも達する。酸化性ガスに触れるとセンサの抵抗値はさらに増加するので、センサ抵抗の測定が困難となる。これに対してIn₂O₃を添加すると、センサの抵抗値は1/10程度に減少し、NO_xやオゾン中での抵抗値の測定が容易となる。抵抗値を減少させるためには、WO₃とIn₂O₃との重量比を95:5～50:50とし、好ましくは80:20～50:50とする。

【0011】 この発明の酸化性ガスのセンサでは、WO₃とIn₂O₃との混合物を主成分とすれば良く、これ以外に経時変化の抑制等のためにRe, S, Pb, Ru等の第3成分を加えても良い。

【0012】

【実施例】 タングステン酸アンモニウムを最高温度500℃で1時間熱分解し、WO₃とした。次にInCl₃の水溶液をアンモニア水で中和し、得られた沈澱を乾燥後に、空気中で最高温度500℃にて1時間焼成し、I

3

In_2O_3 とした。 In_2O_3 と WO_3 を所定の重量比で混合し、ボールミル中で粉碎し、有機溶媒で混練してアルミナ基板上に印刷した。印刷後に 700°C で約30分間焼成し、 WO_3 と In_2O_3 の混合物を主成分とするガスセンサを得た。アルミナ基板には、一対の電極を印刷して WO_3 と In_2O_3 の混合物の抵抗値を測定できるようにし、またヒータを設けてセンサを 300°C 程度に加熱できるようにした。印刷した WO_3 と In_2O_3 の混合物膜の形状は、 $0.6\text{mm} \times 1.2\text{mm}$ の長方形で、膜厚は約 $10\mu\text{m}$ である。

【0013】焼成後の WO_3 と In_2O_3 の混合物膜に硝酸 Re の水溶液を含浸させ、乾燥後に 650°C で10分間熱処理して、 Re の酸化物を WO_3 や In_2O_3 に担持させた。 Re の添加量は、タングステン原子と In 原子の合計量に対する原子比で約1atm%である。 Re の添加はセンサの経時安定性を改善するため、特に添加しなくても良く、 Re に替えて S や Pb 、 Ru 等を添加しても良い。

【0014】ここでは印刷型で厚膜のセンサを示したが、 WO_3 と In_2O_3 の混合物の薄膜を用いてもよく、形状は任意で、例えばあるいはアルミナパイプの表面に膜状に塗布して厚膜型のセンサとしても良い。

【0015】得られた WO_3 と In_2O_3 との混合物のガスセンサを、1週間 300°C に加熱し初期的な特性のドリフトを除いた後、 NO_x や水素、オゾン等に対する感度を測定した。測定は組成の異なる多種類のガスセンサを試験槽内に配置し、パッチ方式でガスを注入して行った。 NO_x やオゾンの濃度を正確に測定することは困難なので、 NO_x やオゾンの濃度は概算値である。 NO_x やオゾンの濃度変動の影響を防止するため、多種類のガスセンサを同時に試験槽内に配置し、同時に感度を測定した。この結果 NO_x やオゾンの濃度は正確ではないが、全てのセンサを同じ濃度の NO_x やオゾンに触れさせて抵抗値を測定した。

*

$\text{WO}_3 / \text{In}_2\text{O}_3$ センサの特性

試料 No.	$\text{WO}_3 / \text{In}_2\text{O}_3$ (重量比)	抵抗値 (MΩ) (NO 2 ppm中)	NO ₂ 感度 (約1ppm)	NO感度 (約2ppm)	水素感度 (1000ppm)
1	100 / ...	25	5	44	2
2	90 / 10	10	5	40	1.6
3	80 / 20	5	5	40	1.5
4	70 / 30	2.5	5	44	1.1
5	60 / 40	1.5	6	30	1.2
6	50 / 50	0.3	5	5	1.2
7	40 / 60	0.1	2	3	1.3

* 感度は空気中との抵抗値の比で示し、 NO_x については抵抗値の増加を感度とし、 H_2 では抵抗値の減少を感度とした。

* 測定温度は 300°C 、いずれも $(\text{W} + \text{In})$ との原子比で約1%の Re を担持。

【0020】表1から明らかなように、 In_2O_3 の添

4

* 【0016】図1～図4に、約1ppmの NO_2 と、約2ppmの NO 、1000ppmの水素に対する感度を示す。測定温度は 300°C である。図1に WO_3 70重量%と In_2O_3 30重量%を主成分とするガスセンサの特性を示し、図2に WO_3 60重量%と In_2O_3 40重量%の混合物を主成分とするガスセンサの特性を示す。図3には、 WO_3 50重量%と In_2O_3 50重量%とを主成分とするガスセンサの特性を示し、図4には、 In_2O_3 無添加のガスセンサの特性を示す。いずれのガスセンサもタングステン原子と In 原子の合計に対する原子比で約1atm%の Re を添加してある。添加した Re は経時変化の抑制剤で、センサの感度や抵抗値への影響は小さい。

【0017】図1～図4から明らかなように、 In_2O_3 の添加によりセンサの抵抗値は減少し、 NO 約2ppm中での抵抗値は、 WO_3 単味での数10MΩ程度から、1MΩ程度へ減少する。この結果、センサの抵抗値を正確に測定することが可能となる。また単味の WO_3 では、図4に示すように水素感度がある。これはディーゼル排ガス中の NO_x を検出する場合に、排ガス中の水素により検出精度が低下する原因となる。水素感度は、ボイラーからの排ガス中の NO_x 濃度を測定する際にも問題となる。図1～図3から明らかなように、 In_2O_3 を添加したガスセンサでは水素感度は極めて小さく、共存水素による検出精度の低下は問題とならない。なおいずれのセンサも、エタノールやイソブタン、 CO への感度は極めて小さく、検出精度には影響しない。

【0018】表1に、 In_2O_3 の添加によるセンサ特性の変化を示す。なお表中の試料1と試料7は比較例で、センサの製造条件は前記のものであり、センサは図1～図4のものと共通である。

【0019】

【表1】

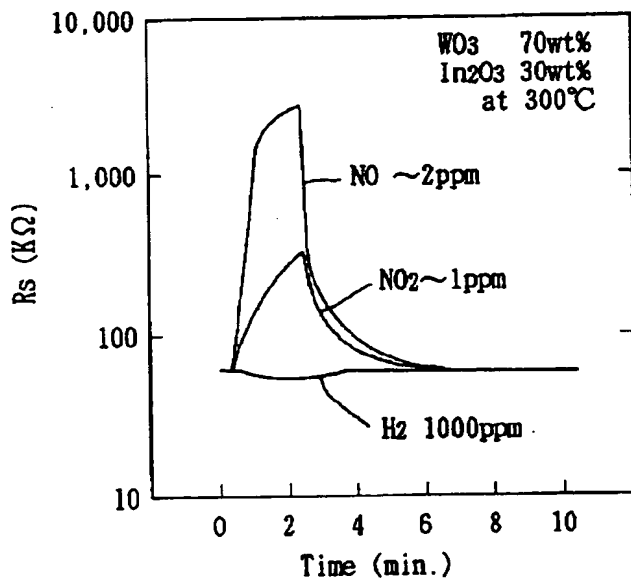
加量と共に抵抗値は減少し、 In_2O_3 を20重量%加えた試料3のセンサで、 NO_2 2ppm中での抵抗値は10MΩ以下となり、充分に実用的な範囲となる。このことから In_2O_3 の添加量の下限を WO_3 95重量%に対し In_2O_3 5重量%、好ましくは WO_3 90重量%に対し In_2O_3 10重量%、さらに好ましくは WO_3

5

80重量%に対し In_2O_3 20重量%とした。次に NO_2 への感度は、 In_2O_3 の添加量にはあまり影響を受けず、 In_2O_3 50重量%までの範囲で、ほぼ一定である。しかしながら In_2O_3 を60重量%加えた試料7では、 NO_2 感度が激減する。一方 NO 感度は In_2O_3 30重量%までほぼ一定で、 In_2O_3 40重量%で減少が始まり、 In_2O_3 50重量%では急激に減少する。このことから In_2O_3 の添加量の上限は、 WO_3 50重量%以上で In_2O_3 50重量%以下で、好ましくは WO_3 55重量%以上で、 In_2O_3 45重量%以下、さらに好ましくは WO_3 65重量%以上で、 In_2O_3 35重量%以下とする。水素感度は In_2O_3 の添加により減少し、 In_2O_3 の含有量に対する影響は小さい。

【0021】ここでは酸化性ガスの代表である NO_x に対して特性を示したが、オゾンに対してもほぼ同様の特性が得られた。オゾンに対するセンサの感度は約100℃程度で最大となったが、センサを常時100℃に保つと応答速度が徐々に低下した。そこでセンサを1分周期で温度変化させ、20秒間300℃でヒートクリーニングした後、40秒間約100℃に保ち、100℃で40秒目の特性を測定した。表1のセンサについてオゾン感度を示すと、試料1～試料5の範囲では0.1ppmのオゾンへの感度はほぼ一定で約10であり、試料6のセンサでは0.1ppmのオゾン感度は7で、試料7のセ

【図1】



6

ンサではオゾン感度は5となった。

【0022】センサの温度依存性について示す。 NO_x 感度は低温側で大きくなるが、低温側では応答性能が低下した。使用温度を増すと NO_x 感度は減少し、水素感度が増加した。これらのことを加味した最適動作温度は280℃～300℃であり、このことから図1～図4では300℃でのデータを示した。

【0023】

【発明の効果】この発明の酸化性ガスのセンサでは、(1) センサの抵抗値を低下させて、抵抗値の測定を容易にすると共に、(2) 水素感度を減少させて、 NO_x 等と共存する水素による妨害を小さくする、ことができる。

【図面の簡単な説明】

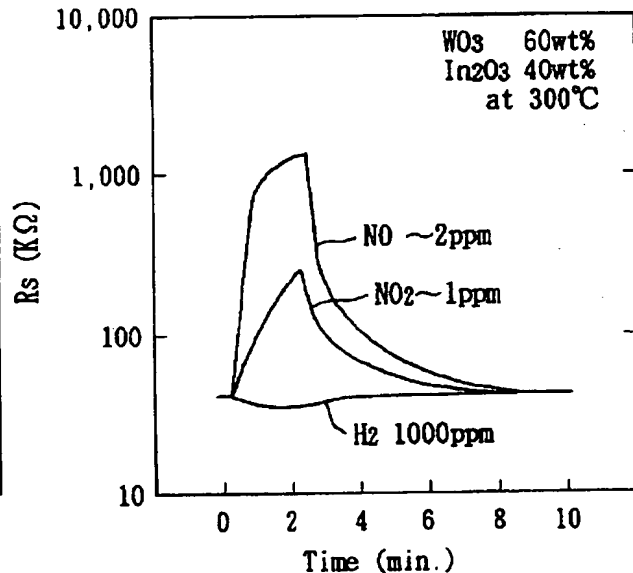
【図1】 WO_3 70重量%、 In_2O_3 30重量%の混合物を主成分とする、実施例の酸化性ガスのセンサの特性図

【図2】 WO_3 60重量%、 In_2O_3 40重量%の混合物を主成分とする、実施例の酸化性ガスのセンサの特性図

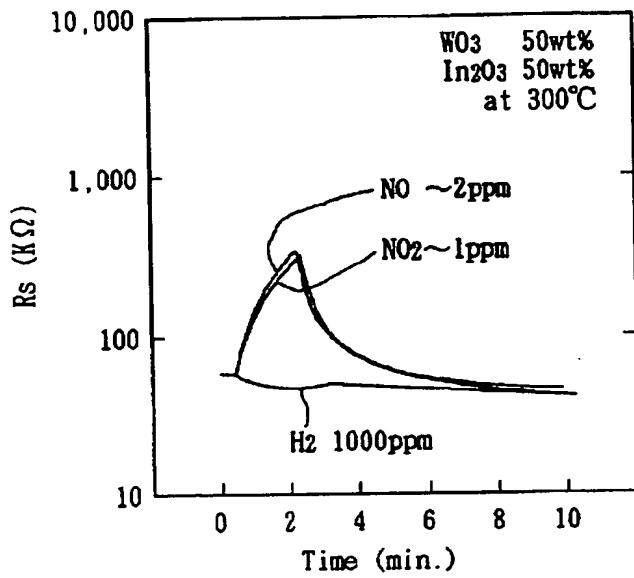
【図3】 WO_3 50重量%、 In_2O_3 50重量%の混合物を主成分とする、実施例の酸化性ガスのセンサの特性図

【図4】 WO_3 を主成分とし、 In_2O_3 無添加の、従来例の酸化性ガスのセンサの特性図

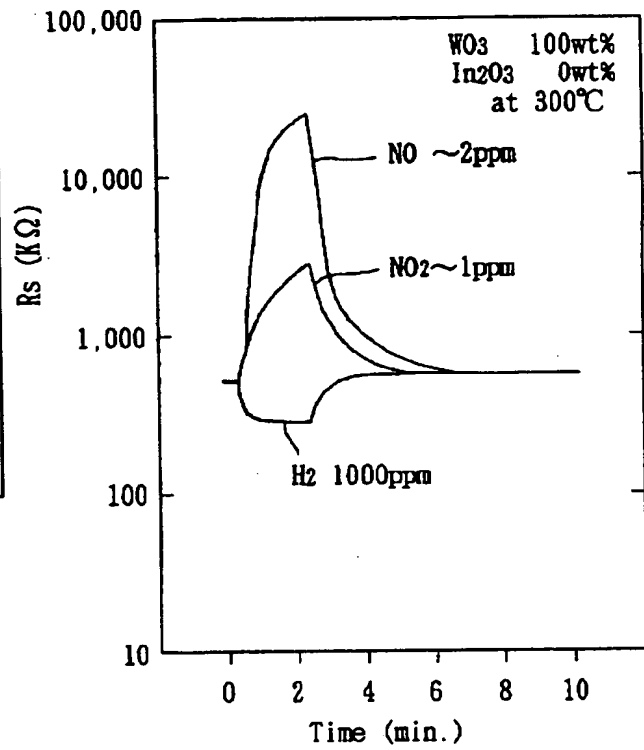
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 村山 英美
箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技
研株式会社内

Laid-Open Number: 302903/1993
Laid-Open Date: Nov. 16, 1993
Application Number: 136036/1992
Application Date: Apr. 27, 1992
IPC's: G01N 27/12
Applicant: Figaro Giken Kabushiki Kaisha
Inventors: Y. Matsu-ura, H. Ueno, T. Nomura, and
H. Murayama
Title: Sensor for Oxidizing Gases

Abstract

[Object] To provide a sensor for oxidizing gases that is highly sensitive to NO_x and ozone, small in reduction of detection precision due to hydrogen, and low in resistance.

[Constitution] A sensor for oxidizing gases that contains a mixture of from 90 to 50 percent by weight of WO_3 and from 10 to 50 percent of In_2O_3 as principal components. The addition of In_2O_3 causes the resistance of the sensor to decrease and the sensitivity to hydrogen to also decrease.

Claims

[Claim 1] A sensor for oxidizing gases containing a mixture of from 95 to 50 weight percent of WO_3 and from five to 50 weight percent of In_2O_3 as principal components.

Detailed Description of the Invention

[0001]

[Industrial Field of Application] This invention relates to a sensor for oxidizing gases such as NO_x and ozone.

[0002]

[Prior Art] The present inventors have proposed a sensor for oxidizing gases where a heavy-gauge film or a thin-gauge film of WO₃ is used (Japanese Patent Laid-Open No. 65,662/1992). This sensor detects NO_x and ozone and, for example, is used to detect NO_x in the exhaust gas of a diesel to control the introduction of the open air into the inside of a car. Further, the sensor is used to detect ozone to control a deodorizer of ozone or moreover to detect NO_x emitted from gas burners to control burning.

[0003] Subsequently, the inventors have proposed blending additives such as rhenium, sulfur, lead, or ruthenium in order to improve the long-term stability of the WO₃ sensor, to improve the sensitivity to NO_x, or improve the speed of response (Japanese Patent Application No. 269764/1990; Application Date: Oct. 8, 1990).

[0004] However, these sensors for oxidizing gases show very high resistance, and the values of resistance thereof reach close to 1 MΩ in the air. Since these sensors increase in resistance in contact with NO_x or ozone, the values of resistance reach about several tens of MΩ in the atmosphere

tested. Accordingly, the values of resistance are difficult just to measure. Secondly, the sensors for oxidizing gases where WO_3 is used hardly have any sensitivity to ethanol, isobutane, CO , and so forth, but show a slight sensitivity to hydrogen. That is, hydrogen prevents accurate sensing. The sensors suffer from reduction in the detection precision thereof because of hydrogen that coexists with NO_x in the exhaust gas and hydrogen that is generated from an ozone generator together with ozone.

[0005] In the prior art other than these, Japanese Patent Laid-Open No. 69546/1981 has proposed adding from 40 to five weight percent of WO_3 to from 60 to 95 weight percent of In_2O_3 . Herein, an object of adding WO_3 is to increase the value of resistance of lowly sensitive In_2O_3 , and another object is to increase sensitivities to combustible gases such as isobutane or to increase dependence on the concentration of the combustible gases. Herein, the temperature of measurement is 450°C .

[0006]

[Problems of the Invention] The aim of the invention is to provide a sensor for oxidizing gases that is (1) low in resistance and (2) less affected by hydrogen.

[0007]

[Constitution of the Invention] The sensor for oxidizing gases of the invention is characterized by containing a mixture

of from 95 to 50 weight percent of WO_3 , and from five to 50 weight percent of In_2O_3 , as principal components. Herein, the role of In_2O_3 , consists in (1) decreasing the resistance of WO_3 , and promoting facilitation of handling and (2) lowering the sensitivity to hydrogen and reducing an effect of hydrogen coexisting with NO_x in the exhaust gas from a diesel engine or ozone generated from an ozone generator.

[0008] Reduction in the sensitivities to NO_x and ozone due to the addition of In_2O_3 , becomes very small when the content of In_2O_3 , is 30 percent by weight (WO_3 : 70 percent). In such case, the sensitivities to NO_x and ozone are almost the same as those of the gas sensor containing no In_2O_3 . In_2O_3 , content of 40 percent (WO_3 : 60 percent) reduces slightly the sensitivities to NO_x and ozone, and In_2O_3 , content of 50 percent reduces largely the sensitivities to NO_x and ozone. Furthermore, In_2O_3 , content of 60 percent (WO_3 : 40 weight percent) reduces markedly the sensitivities. On the basis of these data, compositions of the principal components of the sensor are to be from 95 to 50 percent WO_3 , and from five to 50 percent In_2O_3 , preferably from 90 to 55 percent WO_3 , and from 10 to 45 percent In_2O_3 , more preferably from 80 to 55 percent WO_3 , and from 20 to 45 percent In_2O_3 , and most preferably from 80 to 65 percent WO_3 , and from 20 to 35 percent In_2O_3 .

[0009] WO_3 , has low sensitivities to combustible gases, and only the sensitivity to hydrogen among the combustible

gases presents a problem. For example, the sensitivities to ethanol and isobutane are inherently low. The sensitivity to hydrogen introduces a problem because of the hydrogen coexisting in the exhaust gas, for example, when NO_x in the exhaust gas of a diesel is detected to control the introduction of the open air into the inside of a car. A problem arises similarly when the concentration of ozone by an ozone generator is measured and controlled. The addition of In_2O_3 causes the sensitivity to hydrogen to reduce and does not cause the sensitivities to gases such as ethanol to increase.

[0010] Although WO_3 can be used both as a heavy-gauge film and a thin-gauge film, the heavy-gauge film, which is high in resistance and upon which there is only slight effect of the poison build-up seen where there is low resistance, is preferred. For example, when the sensor is used to control the introduction of the open air into the inside of a car, the heavy-gauge film is preferred because the effect of poisons such as carbon built up on the sensor is then relatively small. However, even when the heavy-gauge film of WO_3 is used, the value of resistance thereof in the air (at for example, 300°C) reaches almost $1\text{ M}\Omega$. When the sensor touches oxidizing gases, the value of resistance of the sensor further increases, which makes it difficult to measure the resistance of the sensor. On the other hand, the addition of In_2O_3 causes the value of resistance of the sensor to reduce to about $1/10$, which

facilitates the measurement of the value of resistance in NO_x and ozone. In order to reduce the value of resistance, the weight ratio of WO_3 to In_2O_3 should fall in the range of from 95:5 to 50:50 and preferably from 80:20 to 50:50.

[0011] It is sufficient for the sensor for oxidizing gases of the invention to contain a mixture of WO_3 and In_2O_3 as principal components, and a third component such as rhenium, sulfur, lead, ruthenium, and so forth can be further added thereto to inhibit the aging of the sensor.

[0012]

[Examples] Ammonium tungstate was subjected to pyrolysis at a maximum temperature of 500°C for one hour to prepare WO_3 . Subsequently, an aqueous solution of InCl_3 was neutralized with aqueous ammonia, and the resulting precipitate was dried and baked in air at a maximum temperature of 500°C for one hour to prepare In_2O_3 . In_2O_3 and WO_3 were mixed in specified ratios, pulverized in a ball mill, kneaded in organic solvent, and printed on alumina bases. After printing, the bases were baked at 700°C for about 30 minutes to prepare a gas sensor containing a mixture of WO_3 and In_2O_3 as principal components. Pairs of electrodes were printed on the respective alumina bases so that the values of resistance of the mixtures of WO_3 and In_2O_3 could be measured. Further, heaters were provided on the bases so as to be able to heat to about 300°C . The films made of the mixtures of WO_3 and In_2O_3 printed had a rectangular shape of

0.6 mm \times 1.2 mm and a thickness of about 10 μ m.

[0013] After baking, an aqueous solution of rhenium nitrate was impregnated into the films of the mixtures of WO_3 and In_2O_3 . After drying, the films were subjected to heat treatment at 650°C for 10 minutes to put an oxide of rhenium over the WO_3 and In_2O_3 . The content of rhenium was about one percent in ratio of number of atoms to the total amount of tungsten atoms and indium atoms. Rhenium is added to inhibit the aging of the sensors, but need not necessarily be added. Sulfur, lead, ruthenium, and so forth can be used in place of rhenium.

[0014] Although these sensors are of printed type and are heavy-gauge films, thin-gauge films of mixtures of WO_3 and In_2O_3 also can be used. The shape is arbitrary and, for example, the surfaces of alumina pipes are coated with the mixtures into films to use as heavy-gauge film-type sensors.

[0015] The resulting gas sensors of mixtures of WO_3 and In_2O_3 were heated at 300°C for one week to eliminate drifts of initial characteristics, and the sensitivities to NO_x , hydrogen, and ozone were then measured. For the measurement, many gas sensors having different compositions were arranged in a test chamber, and gases were introduced according to a batch system. It is difficult to measure precisely the concentrations of NO_x and ozone, and accordingly the concentrations thereof are given as approximate values. In

order to prevent change in the concentrations of NO_x and ozone from exerting an effect, many gas sensors were simultaneously arranged in the test chamber to measure the sensitivities thereof at the same time. As a result, although the concentrations of NO_x and ozone are not precise, all the sensors were able to touch the respective same concentrations of NO_x and ozone to measure the values of resistance.

[0016] In Figs 1 to 4, sensitivities to about 1 ppm of NO_2 , about 2 ppm of NO , and 1000 ppm of hydrogen are shown. The measurement temperature was 300°C . In Fig. 1 characteristics of the gas sensor containing a mixture of 70 percent by weight of WO_3 and 30 percent In_2O_3 as principal components are shown, and in Fig. 2 those of the gas sensor containing a mixture of 60 percent WO_3 and 40 percent In_2O_3 as principal components are shown. In Fig. 3 characteristics of the gas sensor containing a mixture of 50 percent WO_3 and 50 percent In_2O_3 as principal components are shown, and in Fig. 4 those of the gas sensor containing no In_2O_3 are shown. All the gas sensors contain about one percent rhenium atoms relative to the total amount of tungsten and indium atoms. Rhenium is added as an inhibitor of aging and has only a small effect on the sensitivities or the values of resistance of the sensors.

[0017] As may be seen from Figs. 1 to 4, the addition of In_2O_3 causes reduction in the values of resistance of the

sensors, and the values of resistance in about 2 ppm of NO decreases from several tens of MΩ in single substance WO₃ to about 1 MΩ. As a result, the value of resistance of the sensors can be measured precisely. In addition, single substance WO₃ has the sensitivity to hydrogen as shown in Fig. 4. In the detection of NO_x in the exhaust gas from diesels, this sensitivity to hydrogen causes reduction in detection precision due to hydrogen in the exhaust gas. In the measurement of the concentration of NO_x in the exhaust gas from boilers, the sensitivity to hydrogen also introduces a problem. As may be seen from Figs. 1 to 3, the gas sensors to which In₂O₃ is added have very low sensitivities to hydrogen, and accordingly the reduction in detection precision due to coexisting hydrogen presents no problem. Herein, all the sensors have very low sensitivities to ethanol, isobutane, and CO so that there is no effect on the detection precision.

[0018] Table 1 shows changes of the characteristics of the sensors due to In₂O₃. Herein, samples 1 and 7 in the table are of Comparative Examples, and the production conditions of the sensors are the same as described above, and the sensors are common to as those of Figs. 1 to 4.

[0019]

[Table 1]

Table 1: Characteristics of $\text{WO}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ Sensors

Sample No.	$\text{WO}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ (Weight Ratio)	Value of Resistance ($\text{M}\Omega$) (in NO_2 ppm)	Sensitivity to NO_2 (about 1 ppm)	Sensitivity to NO (about 2 ppm)	Sensitivity to Hydrogen (1000 ppm)
1	100/...	25	5	44	2
2	90/10	10	5	40	1.6
3	80/20	5	5	40	1.5
4	70/30	2.5	5	44	1.1
5	60/40	1.5	6	30	1.2
6	50/50	0.3	5	5	1.2
7	40/60	0.1	2	3	1.3

*The sensitivities are shown as ratios to values of resistance in the air; for NO_2 , the increase in the value of resistance is shown as the sensitivity; and for hydrogen, decrease in the value of resistance is shown as the sensitivity.

*The measurement temperature was 300°C ; about one percent rhenium by atomic ratio to W+In is placed on all samples.

[0020] As may be seen from Table 1, the value of resistance decreases with the amount of In_2O_3 added and in the sensor of sample 3 containing 20 weight percent of In_2O_3 , the value of resistance in 2 ppm of NO falls below $10 \text{ M}\Omega$, sufficient for practical measurement. As a result, the lower limit of the amount of In_2O_3 is thought to be five percent by weight to 95 weight percent WO_3 , preferably to be 10 to 90 percent, and more preferably to be 20 to 80 percent. The sensitivity to NO_2 is not so much affected by the amount of In_2O_3 added, and is almost constant until the amount of In_2O_3 added reaches 50 percent by weight. However, in sample 7 with 60 weight percent of In_2O_3 , the sensitivity to NO_2 decreases markedly. On the other hand, the sensitivity to NO is almost constant as the amount of In_2O_3

is added up through 30 percent, begins to decrease at 40 percent, and decreases rapidly at 50 percent. Accordingly, the upper limit of the amount of In_2O_3 added is thought to be 50 weight percent with WO_3 , 50 weight percent or more, preferably In_2O_3 , 45 percent or less to WO_3 , 55 weight percent or more, and more preferably In_2O_3 , 35 weight percent or less to WO_3 , 65 weight percent or more. The sensitivity to hydrogen decreases with the addition of In_2O_3 , but is not so much affected by the amount of In_2O_3 added.

[0021] Although characteristics of the sensors in measuring NO_x , representative of oxidizing gases, have been herein shown, similar characteristics have been observed also as to ozone. Although the sensitivity of the sensors to ozone reached a maximum at about 100°C , the speed of response decreased gradually when the sensors were kept at 100°C all the time. Therefore, after the sensors were exposed to temperature change in a cycle of one minute and underwent heat cleaning at 300°C for 20 seconds, the sensors were kept at about 100°C for 40 seconds, the characteristics thereof at the 40th second at 100°C were checked. The sensitivities to ozone of the sensors are shown in Table 1. The sensitivities of samples 1 through 5 to 0.1 ppm of ozone were almost constant, about 10, the sensitivity of sample 6 to 0.1 ppm of ozone was 7, and the sensitivity of sample 7 to the ozone was 5.

[0022] The temperature dependence of the sensors are as

follows. Although the sensitivities to NO_x increased at low temperatures, the response decreased at low temperatures. An increase in working temperature caused reduction in the sensitivities to NO_x and increase in the sensitivities to hydrogen. Considering the above, the most suitable operating temperature was from 280°C to 300°C . Accordingly, the data at 300°C are shown in Figs 1 to 4.

[0023]

[Advantage of the Invention] In the sensors for oxidizing gases of the invention, (1) the values of resistance of the sensors are decreased to facilitate the measurement of the values of resistance, and simultaneously (2) the sensitivity to hydrogen is decreased to inhibit the ill effect on measurement precision due to hydrogen coexisting with NO_x etc.

Brief Description of the Drawings

[Fig. 1] A characteristic diagram of the sensor for oxidizing gases of an example where 70 percent WO_3 by weight and 30 percent In_2O_3 are mixed as principal components.

[Fig. 2] A characteristic diagram of the sensor for oxidizing gases of an example where 60 percent WO_3 and 40 percent In_2O_3 are mixed as principal components.

[Fig. 3] A characteristic diagram of the sensor for oxidizing gases of an example where 50 percent WO_3 and 50 percent In_2O_3 are mixed as principal components.

[Fig. 4] A characteristic diagram of the sensor for oxidizing gases of a conventional example where WO_3 is contained as a principal component and no In_2O_3 is contained.